Ueber

die Oxydation des symmetrischen und asymmetrischen α, β Naphtazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Heinrich Straus

aus Nürnberg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 1905.

Erlangen 1905.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

107

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.

Dekan: Herr Prof. Dr. Nöther.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0152

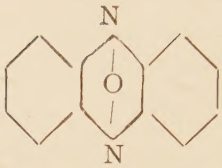
Theoretischer Teil.

Ueber die Oxydation der Azine ist bisher verhältnismässig wenig bekannt geworden. So scheint es nirgends gelungen zu sein, das Phenazin direkt zu oxydieren; dagegen sind auf anderem Wege Wohl und Aue neuerdings zu Oxydationsprodukten des Phenazins gelangt. Indes ist es O. Fischer in neuester Zeit gelungen, das schon früher dargestellte Diketonaphtophenazin durch direkte Oxydation des α, β Naphtophenazins zu erhalten.

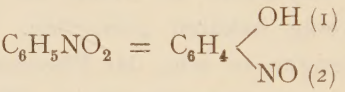
Wohl[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali je nach Feinheit und Trockenheit des angewandten Aetzkalis und der Höhe der eingehaltenen Temperaturen Phenazin resp. ein Oxydationsprodukt desselben entsteht, das er Phenazin-N-oxyd d. h. am Stickstoff oxydiertes Phenazin nannte. Letzteres entstand bei Verwendung von ganz feinem, ganz trocknem Aetznatron, wobei die Temperatur nicht über 125° steigen durfte. Auf diese Weise erhielt er feine gelb-rote Nadeln vom F. P. 226,5°. Nach Wohls Anschauung stellt das Phenazin-N-oxyd einen bisher nicht bekannten Typus einer cyklischen Azoxyverbindung dar, entsprechend der Formel:

---

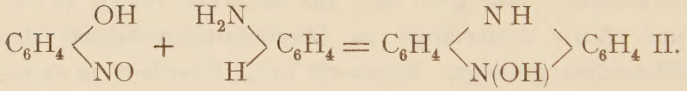
1) B. 34. II 2442.



Durch ausserordentlich scharfe Folgerungen konnte Wohl nachweisen, dass tatsächlich der Sauerstoff in dieser Verbindung am Stickstoff sass. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

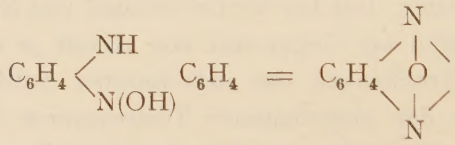


I.



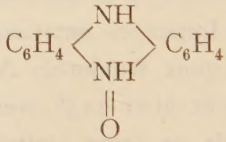
II.

Aus diesem Körper konnte bei Gegenwart eines oxydierenden Gemisches (hier Nitrobenzol) sehr wohl das Phenazin-N-oxyd entstehen.

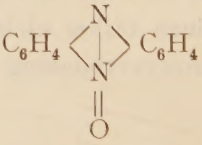


III.

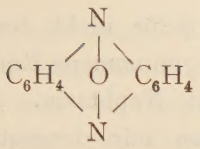
Wohl erwähnt auch die tautomere Formulierung



nach der der Körper die unsymmetrische Form



bekäme, zieht dieser aber die symetrische



vor, weil er diesen Oxydationskörper nicht durch Oxydation des Phenazins mittels Eisessig und Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd erhalten konnte, was zu erwarten gewesen wäre. Dies ist für den vorliegenden Fall von besonderer Wichtigkeit, da ich gerade nach dieser Methode zu meinen Oxydationskörpern gelangt bin.

Analog gelang es Wohl aus β Naphtylamin und Nitrobenzol zu einem Naphtophenazin-N-oxyd F. P. 182° zu gelangen; gerade aus der Entstehung dieser Verbindung geht also schlagend hervor, dass das Nitrobenzol nicht nur oxydierend wirkt, sondern selbst unter Kondensation in den Kern eintritt, da sonst ein Naphtazinderivat hätte entstehen müssen.

Ueber ein entsprechendes Naphtazin-N-oxyd ist bisher nichts bekannt geworden. Zwar glaubt Wacker[1]) durch Reduktion des α Nitronaphtalins zu einem basischen Reduktionsprodukt gelangt zu sein, das in engem Zusammenhang mit diesen Körpern steht. Er bekommt einen gelben Körper vom Schmelzpunkt 120°, der mit konz. Schwefelsäure sich rot färbt und mit dem erwarteten Azoxynaphtalin nicht isomer zu sein scheint. Vielmehr glaubt er wegen der Minderzahl von 2 Wasserstoffatomen eine ringförmige Stickstoffbindung annehmen zu müssen, wonach der Körper als ein Derivat des Naphtazins erschiene und eng verwandt mit den von Wohl dargestellten Azin-N-

1) A. 321, 63.

oxyden. Doch ist dafür nicht der geringste Beweis erbracht. Eine vorgenommene Reduktion führte nicht zum Nachweis von Naphtazin. Jedenfalls hat der Körper mit den von mir dargestellten Oxydationsprodukten der beiden Naphtazine nichts zu tun.

In viel engerer Beziehung zu diesen steht dagegen das Diketonaphtophenazin, das von O. Fischer[1]) durch direkte Oxydation des α, β Naphtophenazins mit Eisessig und Chromsäure erhalten wurde. Nach den verbessernden Angaben, die ein Schüler obigen Autors M. Reiche in allerkürzester Zeit darüber gemacht hat, gestaltet sich die Ausbeute bei der Oxydation am besten, wenn man in konz. Eisessiglösung arbeitet, und mit vollständig gesättigter Chromsäurelösung unter Zusatz von 15 % Essigsäureanhydrid in der Siedehitze oxydiert. Das so erhaltene Oxydationsprodukt wurde als Diketonaphtophenazin erkannt, das identisch ist mit dem durch Oxydation des blauen Dioxynaphtophenazins gewonnenen, das Zinke und Wiegand[2]) durch Einwirkung von o Phenylendiamin auf Diketonaphtylendioxyd erhalten haben. Dieses wird umgekehrt aus dem Diketoprodukt durch alle möglichen Reduktionsmittel gewonnen, entsteht merkwürdigerweise auch bei Einwirkung von Phenylhydrazin in Chloroformlösung, das hier also nicht als Ketonreagenz, sondern reduzierend wirkt. Kocht man das Diketonaphtophenazin mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge, so geht ein blaugrüner Körper in Lösung, jedenfalls das Natronsalz des entstehenden Dioxykörpers, das auf Zusatz von Säure das rote Säuresalz

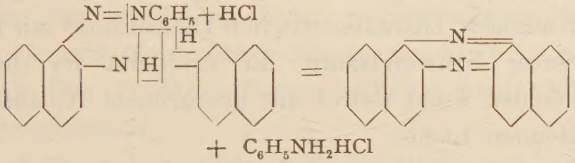
1) B. 36, 3622.
2) A. 286, 79.

bildet, um mit überschüssiger Lauge abermals die blaugrüne Farbe zurückzubilden. Auf ganz ähnliche Verhältnisse stösst man bei der analogen Reaktion der Oxydationsprodukte der Naphtazine.

Herr Prof. O. Fischer veranlasste mich nun, die Kenntnis dieser Oxydationsvorgänge durch das Studium der Oxydation des symmetrischen und asymmetrischen $\alpha\beta$ Naphtazins zu erweitern.

Zunächst möchte ich hier einige kurze ergänzende Bemerkungen über die Darstellung dieser beiden Azine beifügen.

Das symmetrische wurde, wie bekannt zuerst von Matthes[1]) durch Behandlung von Benzolazo$\beta\beta$dinaphtylamin mit Säure gewonnen nach der Gleichung:



Indes war es Matthes nur schwer gelungen, den leicht zersetzlichen Azokörper dabei zu isolieren, wenigstens genügte der geringste Teil von freier Säure in der Diazolösung, um eine Zersetzung im obigen Sinne herbeizuführen. Herr Prof. Fischer machte mich darauf aufmerksam, dass durch das Arbeiten in pyridinischer Lösung die Isolierung des Azokörpers ausgezeichnet gelingt. Ich konnte mit Hilfe dieser Beobachtung sowohl das Benzolazo$\beta\beta$dinaphtylamin sowie eine ganze Reihe von anderen Azokörpern dieser Base darstellen.

Bei der Darstellung des asymmetrischen Naphtazins nach Witt aus Naphtylendiamin und β Naphto-

1) B. 23, 1333.

chinon fand ich, dass neben dem asymmetrischen Azin auch das symmetrische entsteht, was Witt nicht angibt, der Theorie nach aber das Natürliche ist. Beide Azine entstehen ungefähr zu gleichen Teilen und können durch heissen Alkohol schliesslich getrennt werden. Das asymmetrische bleibt dann zurück.

Die so erhaltenen Naphtazine wurden nun der Oxydation unterworfen. Betrachten wir zunächst das symmetrische.

Die Oxydation gelingt am besten unter Verwendung von reinem, absoluten Eisessig und fester Chromsäure, die in kleinen Portionen in die kochende Lösung eingetragen wird. Ein Zusatz von Essigsäureanhydrid ist unnötig. Der rote Oxydationskörper zeigt einen äusserst charakteristischen Dichroismus mit konzentrierter Schwefelsäure. Er erscheint im durchscheinenden Licht tiefrot mit grasgrünem Ablaufe im auffallenden Lichte.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	C = 81,11 %	H = 4,27 %
	u. 80,68 %	u. 4,13 %
		% %
Berechnet für	$C_{20}H_{12}N_2O$	C = 81,08; H = 4,06
»	» $C_{20}H_{11}N_2O$	C = 81,35; H = 3,73
»	» $C_{20}H_{10}N_2O_2$	C = 77,41; H = 3,22

Diese Zahlen bewiesen, dass jedenfalls nur ein Atom Sauerstoff in den Naphtazinkern eingetreten war. Es waren nun die verschiedensten Möglichkeiten denkbar. Zur Beleuchtung der Konstitionsverhältnisse dieses Körpers wurden folgende Reaktionen ausgeführt und seien hier erwähnt:

1. Der schon oben erwähnte charakteristische

Dichroismus mit konz. Schwefelsäure rot mit grünem Ablauf.

2. a) Bei trockner Reduktion mit Zinkstaub oder Eisenfeile sublimieren hellgelbe, feine Nädelchen, die durch ihre Schwefelsäurereaktion (rotblau) sowie durch ihren Schmelzpunkt 243° sofort als symmetrisches α, β Naphtazin erkannt werden.

b) Auf nassem Wege konnte durch Reduktion kein Naphtazin zurückerhalten werden. Eine Probe wurde in ziemlich viel Eisessig in der Hitze gelöst und Zinkstaub zugegeben. Die Lösung färbt sich tiefdunkelgrün bis schwarz, wird rötlich und endlich gelb. Mit Wasser erhielt man nur eine schwache Trübung, nach dem Neutralisieren mit Natronlauge schied sich ein schwärzlicher, unerquicklicher Körper aus, der mit Naphtazin nichts zu tun hatte.

3. Der Oxydationskörper ist in verdünnter Natronlauge unlöslich.

4. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge verhält sich der Körper ganz ähnlich wie das Diketonaphtophenazin.

Nach längerem Kochen erhält man eine gelbe Lösung mit grünblauem Schaum. Nach dem Filtrieren hat die Lösung dieselbe Farbe angenommen und lässt nach einigem Stehen einen ebensolchen Körper fallen. Mit Säuren erhält man einen Farbenumschlag in helles Rot und bald die Ausscheidung eines dunkler gefärbten, braunroten flockigen Körpers. Auf Zusatz von Natronlauge geht dieser unter Rückbildung der grünblauen Farbe zum Teil in Lösung. Mit konz. Schwefelsäure zeigte er eine tiefblaue Lösung ohne Dichroismus.

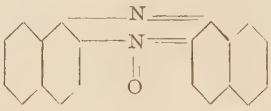
5. Mit Phenylhydrazin in Chloroformlösung tritt

keine dem Diketo- resp. Dioxynaphtophenazin entsprechende Blaufärbung ein. Man erhält eine indifferente rotgelbe Lösung.

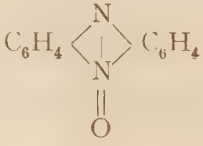
Mit Hilfe dieser Reaktionen liess sich über die voraussichtliche Konstitution dieses Oxydationskörpers folgendes sagen:

I. Zunächst konnte ein phenolartiger Oxykörper entstanden sein, wie er auf anderem Wege schon einmal erhalten worden war, er hätte sich in Alkali lösen müssen, das tat unser Körper aber nicht. Diese Möglichkeit schied also aus.

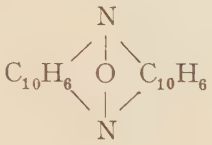
II. Konnte ein Oxydationskörper entstanden sein, wo der Sauerstoff am Stickstoff sass, entsprechend der Formel



Dafür sprach neben den Zahlen der Analyse die Reduktion mit Eisenfeile sowie die Schwefelsäurereaktion, ganz dagegen das Verhalten bei Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge, das entschieden auf die Ketonnatur des Körpers hinzuweisen schien, zum mindesten aber zur Annahme zwingt, dass der Sauerstoff am Kern sitzt. Wenn trotzdem der Sauerstoff an Stickstoff gebunden ist, so träte der Körper in nahe Beziehungen zu den in der Einleitung erwähnten von Wohl dargestellten Azin-N-oxyden, indem dann hier vielleicht ein Naphtazin-N-oxyd vorläge. Denn einerseits gibt ja Wohl selbst beim Phenazin-N-oxyd die tautomere Form

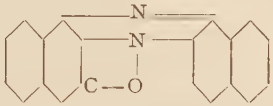


an, andrerseits könnte unser Körper ebensogut die symmetrische Form

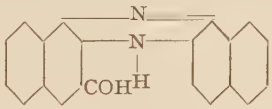


besitzen. Das lässt sich vorläufig in keiner Weise entscheiden. Denkbar ist ferner

III. dass der Sauerstoff mit einer Affinität am Stickstoff, mit der anderen dagegen am Kohlenstoff des Kerns sitzt. Der Körper erhielte dann die Formel



So könnte der Körper nach beiden Seiten hin reagieren. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge würden sich dann 2 Atome Wasserstoff addieren, wobei also ein Oxykörper entstünde, von der Form

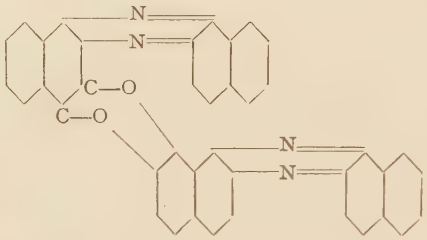


Auffallend wäre dann allerdings die grünblaue Farbe desselben. Auch sollte man erwarten, dass die mit Säuren eintretende Rotfärbung eine Rückbildung des Oxydationskörpers darstelle, ein Vorgang, der einigermassen an den oxydativen Uebergang von Indigweiss in Indigblau erinnerte. Die blaue Schwefelsäurefärbung zeigte indes mit Sicherheit an, dass das nicht der Fall war. Es mussten also nach dieser Annahme weitgehendere Veränderungen durch die Reduktion eingetreten sein.

Um endlich der nach der Reduktion mit Zink-

staub und Natronlauge nahegelegten Ketonnatur des Körpers Rechnung zu tragen, kann man

IV. auch hier ein Diketoderivat annehmen, wenn man nämlich eine additionelle Zusammenlagerung von einem Molekül Diketonaphtazin mit einem Molekül unveränderten Naphtazins annimmt. Der Körper hätte dann folgende Form:

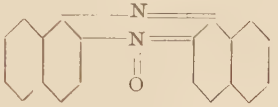


Die Analysenformel würde sich durch diese Annahme ja nicht ändern. Für diese Formulierung spricht sehr die dem Diketonaphtophenazin in den meisten Punkten analoge schon öfter erwähnte Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge, wenn auch die Reaktion mit Phenylhydrazin ausbleibt. Auch die Rückbildung vom Naphtazin bei der Sublimation mit Eisenfeile könnte man sich nach dieser Annahme unter Sprengung der Verbindung in ihre beiden Komponenten ganz gut denken. Nur die Schwefelsäurereaktion spricht sehr gegen die Ketonnatur des Körpers, da diese im allgemeinen mit konz. Schwefelsäure eine für sie charakteristische Gelbbraunfärbung zeigen.

Fasst man die Ergebnisse noch einmal kurz zusammen, so lässt sich über die Konstitution des oxydierten symmetrischen α, β Naphtazins folgendes sagen:

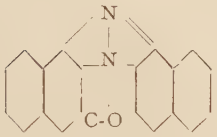
Es liegt eine Verbindung vor, die in einem Molekül 1 Atom Sauerstoff enthält. Dieser kann entweder doppelt gebunden an einem Stickstoffatom sitzen,

oder einfach gebunden symmetrisch zwischen beiden, oder ferner an Stickstoff und Kohlenstoff je mit einer Valanz. Indes kann der Körper auch ein doppeltes Molekül besitzen, was sich durch Vereinigung eines Moleküls Diketonaphtazin mit einem Molekül unveränderten Naphtazins erklären lässt. Dem entsprächen folgende Formeln:

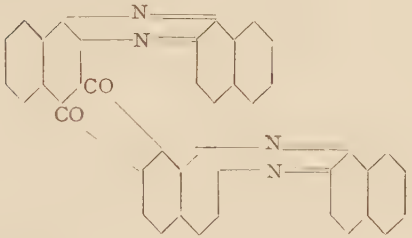


I.

II.



III.



IV.

Wesentlich einfacher gestalten sich die Verhältnisse bei der Oxydation des asymmetrischen $\alpha\beta$ Naphtazins. Es wurde hier ganz analog verfahren wie beim symmetrischen Azin. Die Oxydation verläuft auch hier am glattesten, wenn man mit reinem, absoluten Eisessig und fester Chromsäure arbeitet. Die entstehenden Produkte unterscheiden sich manchmal durch ihre Farbe, was indes nur von der Art der Krystalli-

sation abhängt. Man erhält ein rotgelbes-gelbes Produkt, das mit konz. Schwefelsäure eine gelbbraune Farbe zeigt. Die Analyse ergab diesmal:

	%		%
C	= 77,66	H	= 3,41
u.	= 76,69		= 3,78

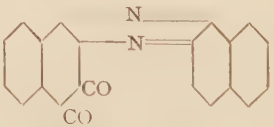
Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2O_2$

C = 77,41 H = 3,22

Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2O_2$

C = 76,92 H = 3,84.

Jedenfalls war es sicher, dass 2 Atome Sauerstoff in das Molekül eingetreten waren, was von vornherein mehr für das Diketoderivat sprach. Beim Reduzieren mit Zinkstaub und Natronlauge erhielt man wieder eine diesmal mehr rein grüne Lösung, die beim Stehen einen ebensolchen Körper abschied und mit Säure rein gelbe Farbe annahm. Dieselbe schlug beim erneuten Zusatz von Lauge wieder in Grün zurück. Das Verhalten war also ganz analog dem Diketonaphtophenazin, wenn auch die Reaktion mit Phenylhydrazin auch diesmal ausblieb. Man erhielt eine bräunliche, indifferente Lösung. Indes entsprach auch die gelbbraune Färbung der Schwefelsäure ganz dem Verhalten der Ketone, sodass man diesen Körper wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit als Diketoasymm. $\alpha\beta$ Naphtazin ansprechen kann.



Bei der Reduktion mit Eisenfeile wurde zwar etwas gelbes Naphtazin zurückerhalten, doch trat die gleiche Erscheinung auch beim Diketonaphtophenazin ein und beweist nichts gegen die Ketonnatur des Körpers.

Experimenteller Teil.

I. Oxydation des symmetrischen α,βNaphtazins.

A. Darstellung des $\alpha\beta$ Naphtazins.

a) Darstellung vom Benzolazo $\beta\beta$dinaphtylamin.

Dieselbe erfolgt im allgemeinen nach Matthes B. 23, 1333. Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, gelang es durch das Arbeiten in pyridinischer Lösung, den Azokörper zu isolieren und in diesem Zustande längere Zeit ohne Zersetzung aufzubewahren. Das Pyridin leistet dabei deshalb so vorzügliche Dienste, weil durch seine stark basischen Eigenschaften erstens die schädliche Säure vollständig unschädlich gemacht wird, weil es ferner ein vorzügliches, hauptsächlich für schwer lösliche Körper in Betracht kommendes Krystallisationsmittel ist und sich beliebig mit Wasser, Alkohol und Aether verdünnen lässt. Es ist mir auf diese Weise gelungen, eine ganze Reihe von Azokörpern herzustellen, die wegen ihrer Zersetzlichkeit bisher nicht isoliert werden konnten. Sie fallen meist schön krystallisiert aus und brauchen nicht weiter umkrystallisiert zu werden. Zur Darstellung des Benzolazo $\beta\beta$ dinaphtylamins wurde folgendermassen verfahren:

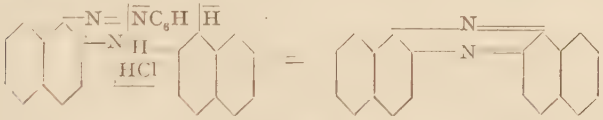
27 gr $\beta\beta$ Dinaphtylamin ($^1/_{10}$ Mol.) wurden in ungefähr 200 ccm Pyridin gelöst, was auf dem Wasser-

bade sehr rasch gelang. 9,5 gr Anilin ($^1/_{10}$ Mol.) wurden mit rund 7 gr Natriumnitrit in stark salzsaurer Lösung ($2^1/_2$ Mol.) diazotiert, wobei man das Natriumnitrit direkt in festem Zustande in kleinen Portionen in die Lösung einträgt, indem man diese durch Einwerfen von Eisstückchen stark abkühlt. Es hat dies den Vorzug, dass sich die salpetrige Säure vom Boden der Flüssigkeit aus durch die ganze Lösung hindurch gleichmässiger entwickelt. Die eiskalte Diazolösung giesst man nun in kleinen Portionen zu der gelben Pyridinlösung der Base, welche sich sofort tiefrot färbt und bald einen schönen roten krystallinischen Körper ausscheidet. Durch abermaliges Einwerfen von Eisstückchen wird die Fällung schnell zu Ende gebracht. Der Körper wird abfiltriert, getrocknet und braucht nicht weiter umkrystallisiert zu werden. Der Schmelzpunkt 139° stimmte mit dem von Matthes angegebenen vollkommen überein; ebenso ist der Azokörper löslich in Alkohol und Benzol. Ausbeute 77 % der Theorie.

b) **Ueberführung des Benzolazo $\beta\beta$ dinaphtylamins in α, β Naphtazin.**

Der Azokörper wird mit Eisessig zu einem dicken Brei gemischt, auf dem Wasserbade erwärmt und konz. Salzsäure zugegeben, bis die Nadeln eine rein gelbe Farbe angenommen haben. Dies gelingt sehr rasch; die Lösung zeigt die Farbe des salzsauren Anilins. Uebrigens bewirkt schon die schwache Essigsäure die Umsetzung zum grössten Teile. Das erhaltene Naphtazin lässt sich am schönsten aus Alkohol-Benzol, in grösseren Massen aus Benzol-Pyridin umkrystallisieren. Man erhält die bekannten, gelben,

langen, seidenweichen Nadeln vom F. P. 243°, die mit Eisessig die charakteristische grasgrüne, mit Alkohol, Benzol, Pyridin blaue Fluoreszenz zeigen. Mit konz. Schwefelsäure erscheint das Naphtazin im auffallenden Lichte tiefblau, im durchscheinenden bordeauxrot gefärbt. Auf diese Schwefelsäurereaktionen wird im weiteren noch besonders zu achten sein, da man in ihnen ein treffliches Unterscheidungsmittel der Naphtazine und ihrer Oxydationsprodukte besitzt. Die Umsetzung des Azokörpers in das Naphtazin erfolgt nach der Gleichung:



$$+ C_6H_5NH_2HCl.$$

Azokörper mit ββ Dinaphtylamin aus Pyridin.

1. p Chlorbenzolazo ββ dinapthylamin

aus

Dinaphtylamin + p Chloranilin.

Es wird genau so verfahren, wie bei Benzolazo-ββdinaphtylamin. Man erhält einen schönen, violetten Körper, der aus Alkohol-Benzol in schönen, filzigen Nadeln erhalten wird. F. P. 165°.

0,1859 gr Subst. entwickelten 17,2 ccm N Gas bei 23° C und 741 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_3Cl$ N = 10,3 %
Gefunden N = 10,16 %

2. p Toluolazo ββ dinaphtylamin

aus

Dinaphtylamin + p Toluidin.

Schöne zinnoberrote Nädelchen, umkrystallisiert aus Benzol. F. P. 172°.

0,1992 gr Subst. ergaben 19,6 ccm N Gas bei 23° C u. 740 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3$ N = 10,87 %
Gefunden N = 10,8 %

3. α Naphtalinazo ββ dinaphtylamin

aus

Dinaphtylamin + α Naphtylamin.

Das α Naphthylamin wird in Alkohol gelöst und dann verfahren wie oben. Roter, krystallinischer Körper, umkrystallisiert aus Benzol. F. P. 204°.

0,2002 gr Subst. gaben 18 ccm N bei 23° und 743 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}N_3$ N = 9,95 %
Gefunden N = 9,9 %

4. β Naphtalinazo ββ dinaphtylamin

aus

Dinaphtylamin + β Naphtylamin.

Es wird genau so verfahren wie bei α Naphtylamin. Man erhält dunkelviolette Krystalle, umkrystallisiert aus Benzol. Die Krystalle erscheinen verfilzt und in einander verwachsen. F. P. 205°.

0,204 gr Subst. gaben 18,4 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet N = 9,95 %
Gefunden N = 9,96 %

5. m Xylolazo ββ dinaphtylamin

aus

Dinaphtytamin + m Xilidin.

Es wird verfahren wie bei Benzolazoββdinaphtylamin. Man erhält einen schönen, roten Azokörper. Umkrystallisiert aus Alkohol-Benzol. F. P. 130°.

0,156 gr Subst. gaben 16,5 ccm N bei 26° und 738 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{23}N_3$ N = 10,5 %
Gefunden N = 10,65 %

6. o Methoxybenzolazo ββ dinaphtylamin aus Dinaphtylamin + o Anisidin.

Man erhält dunkelrote Krystalle, die aus wenig Benzol umkrystallisiert werden. F. P. 146°.

0,2172 gr Subst. gaben 20,9 ccm N bei 26° und 741 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3O$ N = 10,44 %
Gefunden N = 10,4 %

B. Oxydation des symm. αβ Naphtazins.

1. Versuche mit Chromsäureeisessiglösung und gewöhnlichem Eisessig.

0,5 gr Naphtazin wurden mit Eisessig zu einem dünnen Brei gemischt und in der Siedehitze langsam eine Lösung von Chromsäure in Eisessig zugesetzt. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Nachdem man solange Chromsäure zugesetzt hat, als eine Ausscheidung von gelbbräunlichen Chromat zu beobachten ist, wozu ungefähr 1,5 gr Chromsäure nötig waren, erhielt man eine Ausscheidung von roten Krystallen aus der dicken, grünen Eisessiglösung. Dieselben wurden abfiltriert, getrocknet und aus Pyridin umkrystallisiert, 2 Stunden im Toluolbad getrocknet und analysiert. Der Körper war durch das Umkrystallisieren viel heller geworden. Die Stickstoff- wie die Kohlenwasserstoffanalyse zeigten annähernd die Zahlen

des unveränderten Naphtazins. Man hatte also eine Mischung von nichtoxydierter und oxydierter Substanz.

0,1377 gr gaben 0,042 H_2O und 0,4256 CO_2.

Für $C_{20}H_{12}N_2$ berechnet

C = 85,71 % H = 4,28 % N = 10 %

Gefunden

C = 84,29 % H = 3,41 % N = 10,26 %

Beim Trocknen des Körpers bei 130° sublimierten feine, gelbe Nadeln vom F. P. 243°.

Also auch hier erhielt man ohne weitere Reduktion das Naphtazin. Alles liess darauf schliessen, dass der Körper nicht genügend oxydiert war. Das erhaltene Produkt wurde abermals mit Eisessig gemischt und in der Siedehitze am Rückflusskühler weiter Chromsäurelösung zugegeben. Nachdem man 2 Stunden gekocht hatte, war die Oxydation beendigt. Der Körper wurde abermals aus Pyridin umkrystallisiert, diesmal mit Alkohol und Aether gewaschen, um das Pyridin zu entfernen, 2 Stunden im Toluolbad getrocknet und analysiert.

0,1904 gr Subst. gaben 16,7 ccm N bei 24° C. u. 738 mm Druck.

0,1321 gr Subst. gaben 0,3929 gr CO_2 u. 0,0504 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2O$

N = 9,45 % C = 81,08 % H = 4,06 %

für $C_{20}H_{11}N_2O$

N = 9,49 % C = 81,35 % H = 3,73 %

Gefunden

N = 9,54 % C = 81,11 % H = 4,27 %

Beim trocknem Erhitzen sublimierten diesmal keine gelben Nädelchen. Der Oxydationskörper gibt mit konz. Schwefelsäure, wie schon erwähnt, im durch-

scheinenden Lichte eine rote, im auffallenden eine grüne Färbung. Er ist bedeutend schwerer löslich wie das Azin. In Eisessig und Benzol geht er nur schwer in Lösung, leichter in Pyridin.

2. Oxydation mit reinem Eisessig und fester Chromsäure.

Viel glatter verläuft die Oxydation, wenn man mit reinem, absoluten Eisessig arbeitet. Das Naphtazin löst sich viel leichter und ist daher der vollständigen Oxydation viel leichter zugänglich. Dieses Verfahren führt am raschesten und elegantesten zum Ziel.

1 gr Naphtazin wird in 50 ccm reinem Eisessig in der Hitze gelöst, und zu der klaren gelblichen Lösung die Chromsäure fest in kleinen Portionen zugegeben. Man kann auch hier das vorübergehende Auftreten von Chromat sehr gut beobachten. Die Lösung wird allmählich tief grün und nach Zugabe von 2,5 gr Chromsäure erfolgt an den Wänden des Gefässes und auf dem Boden desselben eine leicht zu erkennende, reichliche Ausscheidung von roten, verfilzten Nadeln des Oxydationsproduktes. Dieselben werden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus reinem Eisessig umkrystallisiert. Man braucht dazu ziemlich viel Lösungsmittel, bekommt aber sehr schöne, orangerote Krystalle. Die Farbe ist jedoch sehr schwankend und hängt wesentlich von der Grösse der Krystalle ab. Je nachdem diese langsam oder rasch aus der Lösung sich ausscheiden, erhält man ein dunkler oder heller gefärbtes Produkt. Die hellste Nuance, die ich dabei erhielt, näherte sich schon wesentlich dem Rot der Mennige. Doch zeigten beide Modifikationen die charakteristische Schwefelsäurereaktion, die Anwesenheit von unverändertem Naphta-

zin hätte sich alsbald durch Blaufärbung der Lösung zu erkennen gegeben. Man hat darin ein ganz gutes Mittel zur Kontrolle der Oxydation. Die Krystalle wurden 2 Stunden im Toluolbad getrocknet und analysiert.

0,1628 gr Subst. gaben 0,4816 gr CO_2 u. 0,06 gr H_2O.

C = 80,68 % H = 4,13 %

Berechnet

C = 81,08 % H = 4,06 %

3. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

1 Mol. Naphtazin wurde mit $2^1/_2$ Mol. Kaliumbichromat (1 : 1) und der berechneten Menge starker Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man erhielt schliesslich eine dunkelgrüne, rot durchscheinende Lösung, die einen gelben Körper ausschied. Die Lösung wurde verdünnt und abfiltriert. Der Körper zeigte alle charakteristischen Reaktionen des Naphtazins. Es war also keine Oxydation vor sich gegangen.

II. Oxydation des asymmetrischen α,βNaphtazins.

A. Darstellung des α,βasymmetrischen Naphtazins.

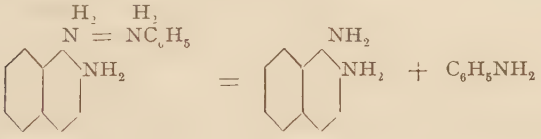
1. nach Klobukowski B. 10, 572.

Dieselbe beruht auf der Reduktion des αNitronaphtalins mit Zinkstaub. Das vorgeschriebene Verfahren wurde insofern abgeändert, als man nur die Hälfte Zinkstaub verwandte und die Sublimation in einer eisernen mit Astbestdeckeln zugedeckten Schale ausführte. Trotz der mannigfachsten Abänderungen

und Modifikationen der einzelnen Versuche blieb die Ausbeute absolut unbrauchbar. Man erhielt aus 60 gr kaum 0,6 gr Naphtazin. Das erhaltene Produkt zeichnet sich indes sehr durch seine Reinheit aus und das Verfahren wäre glänzend, wenn die Ausbeute nur einigermassen zufriedenstellend wäre. Das erhaltene Naphtazin wurde nicht umsublimiert, sondern wieder aus Pyridin umkrystallisiert, das auch hier wiederum vortreffliche Dienste leistet. Man erhält hellgelbe feine Nadeln vom Schmp. 275°. Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine rein blauviolette Lösung ohne Dichroismus.

2. Darstellung des as. αβ Naphtazins nach Witt B. 19, 2795 aus o Naphtylendiaminchlorhydrat + β Naphtochinon.

a) Die Darstellung von Naphtylendiaminchlorhydrat erfolgt durch Reduktion von Benzolazoβnaphtylamin mit Zinkstaub und Essigsäure nach Bamberger und Schieffelin B. 22, 1376.



Ebenso die Darstellung des Azokörpers nach derselben Vorschrift. Zu beachten ist, dass die Diazolösung eiskalt sein muss und die Lösung der Base höchstens lauwarm, weil sonst leicht Zersetzung eintritt. Die Ausbeute an Azokörper ist übrigens ausgezeichnet. Bei Reduktion des Azokörpers braucht dieser nicht vollständig gelöst zu sein, da im Verlaufe der Reaktion Lösung und vollständige Reduktion von selbst eintritt. Wenn die Farbe hellgelb bleibt, ist die Reduktion beendet. In Eisessig löst sich der

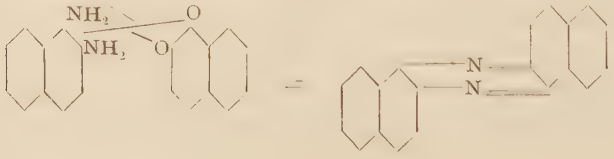
Azokörper zwar vollständig auf, wirkt aber wahrscheinlich unter Bildung einer Anhydrobase ein, da man beim Eingiessen des Reduktionsgemisches in verdünnte Schwefelsäure keine Ausscheidung des Salzes erhielt.

Die Ueberführung des Sulfates in das Chlorid gelingt nur sehr schwer, da das Sulfat sehr schwer löslich ist und daher eine Umsetzung mit Chlorbaryum nur zum geringen Teile erfolgt. Das Sulfat wurde ziemlich lange mit heissem Wasserdampf behandelt und in der Siedehitze Chlorbaryum zugegeben. Man erhielt wohl eine Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, indes schien sich die wässerige Lösung während des Eindampfens zu zersetzen, unter Abscheidung eines roten, gefärbten Körpers.

Am besten lässt man, um das salzsaure Diamin zu gewinnen, die reduzierte Azolösung sofort in überschüssige Salzsäure einträufeln und erhält dann sofort das in konz. Salzsäure unlösliche salzsaure Salz. Ausbeute 7 gr aus 10 gr Farbstoff. Löst man dieses noch einmal in wenig Wasser und füllt abermals mit konz. Salzsäure, so erhält man ein für die Darstellung des Naphtazins genügend reines Produkt. Indes lässt sich das salzsaure Salz aus verdünntem Alkohol sehr schön in kleinen, weissen Krystallblättchen erhalten, die in Anhäufung oft bläulich gefärbt erscheinen.

b) Darstellung des Naphtazins.

Dieselbe erfolgt nach der Gleichung:



Zu beachten ist erstens, dass das Naphtochinon wenigstens einmal umkrystallisiert sein muss, es sieht dann braungelb aus. Ferner muss die Salzsäure des Diamins durch Natriumacetat vollständig abgestumpft sein, so dass das freie Diamin in Reaktion treten kann, sonst erhält man eine schmutzig dunkle Lösung, aus der sich nur ganz wenig unbrauchbares, schwarzbraunes Produkt abscheidet. Hat man genügend abgestumpft, so erhält man augenblicklich eine reichliche Ausscheidung eines mehr gelbbraunen als schwarzbraunen Krystallbreies, wie Witt angibt. Dieser wird abfiltriert, mit heissem Alkohol gewaschen, dann aber wieder aus Pyridin unter Reinigung mit Tierkohle zweimal umkrystallisiert; dies ist viel einfacher als die Behandlung mit Naphtalin des erst sublimierten oder destillierten Produktes, das Witt angibt. Das so erhaltene Produkt ist etwas dunkler als das durch Sublimation gewonnene, zeigt aber in reinem Zustande ebenfalls die charakterische blauviolette Lösung mit Schwefelsäure, die beim langsamen Verdünnen mit Wasser sich allmählich trübt und einen hellgelben, flockigen Körper ausscheidet. F. P. 275°. Man erhält so aus 4 gr Diamin und 3 gr Naphtochinon 2 gr Naphtazin.

Die Pyridinlösung des so erhaltenen Azins war noch stark gefärbt und zeigte deutlich blaue Fluorescenz. Beim Verdünnen mit warmem Wasser fiel in reichlichen Flocken ein gelber Körper heraus, der abfiltriert, und mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. Derselbe konnte durch seine Schwefelsäurereaktion (rotblau) und durch seine Fluorescenz mit Eisessig sofort als symmetrisches Naphtazin erkannt werden. Er wurde aus Alkohol-Benzol umkrystallisiert und analysiert.

0,082 gr Subst. gaben 7,6 ccm N bei 17° und 729 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2$ N = 10 %
Gefunden N = 10,31 %

Also entsteht bei der Reaktion Witts, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, neben dem asymm. Azin auch das symmetrische, was der Theorie nach auch das Natürliche ist. Auch in dem zweimal aus Pyridin umkrystallisierten Produkt konnte durch die Schwefelsäurereaktion noch die Anwesenheit von kleinen Mengen symmetrischen Naphtazins konstatiert werden. Beim Versuche, die beiden durch Benzol zu trennen, zeigte es sich im Gegensatz zu den Angaben Witts, dass auch das asymmetrische Naphtazin in viel Benzol verhältnismässig leicht sich löst, so dass man die beiden auf diese Weise nicht trennen kann. Am besten kocht man die Krystalle einige Male mit Alkohol aus, wobei das symmetrische Azin ganz gut herausgelöst werden kann. Der Rückstand zeigt dann mit Schwefelsäure keinen Dichroismus mehr. Um die Mengenverhältnisse einigermassen kennen zu lernen, in denen also beide Azine neben einander entstehen, wurde folgendermassen verfahren:

Gewicht des nach Witt hergestellten Rohproduktes	5,7 gr
Gewicht des nach mehrmaligem Auskochen mit viel Alkohol erhaltenen schwarzen, getrockneten Rückstandes	4,8 gr
In Lösung gegangen	0,9 gr

Die alkoholischen Filtrate werden gesammelt, eingeengt und schieden einen gelben Körper aus, dessen Gewicht ungefähr = 0,9 gr. Ferner wurde an symmetrischem Naphtazin gewonnen:

Aus dem Pyridin der 1ten Krystallisation 0,7 gr
» » » » 2ten » 0,1 gr

An asymmetrischen Azin wurde reines, von symmetrischem freies Produkt gewonnen nur 0,5 gr.

Im ganzen also
an asymmetrischem Azin . . . . 0,5 gr
an symmetrischem Azin . . . . 1,7 gr

Also sogar bedeutend mehr symmetrisches Azin. Wenn man berücksichtigt, dass dieses kein reines Produkt ist, so kann man wohl sagen, dass beide Azine zu annähernd gleichen Teilen entstehen. Denn es geht natürlich viel bei den verschiedenen Operationen verloren. Die Ausbeute gestaltet sich wesentlich besser, wenn man nur mit heissem Alkohol wäscht, aus Pyridin umkrystallisiert und das reine Produkt nochmals mit Alkohol auskocht und mit Schwefelsäure nachprüft.

B. Oxydation des asymmetrischen Naphtazins.

1. mit gewöhnlichem Eisessig und Chromsäureeisessiglösung.

a) mit dem durch Sublimation gewonnenen Naphtazin.

0,3 gr as. *oβ* Naphtazin wurden mit 40 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und zu der Mischung langsam Chromsäure in Eisessig zugegeben. Nach Zusatz von 3 gr erfolgte aus der grünen Lösung eine Ausscheidung von roten Krystallen. Dieselben wurden abfiltriert, getrocknet und aus Pyridin umkrystallisiert. Man erhielt sehr schöne prismatische Stäbchen, deren Farbe mehr in braun übergegangen war. Das erhaltene Material reichte eben für eine Stickstoffanalyse:

0,1668 gr Subst. gaben 14,2 ccm N bei 26° und 737 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2O_2$ N = 9,03 %
Gefunden N = 9,15 %

Der Körper ist ausserordentlich schwer löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich, schwer lösin Eisessig und Benzol, leichter löslich in Pyridin und Naphtalin.

Ein zweiter Oxydationsversuch misslang. Es folgte überhaupt keine Krystallabscheidung, beim Verdünnen mit Wasser fiel spärlich ein gelber Körper heraus, der meist anorganische Substanz (Chrom) enthielt. Es schien, dass ein Ueberschuss von Chromsäure die Substanz wenigstens teilweise verbrannt hatte. Es wurde versucht, die dabei entstehende Phtalsäure nachzuweisen. Der Eisessig wurde zum grössten Teil mit Wasserdampf übergetrieben, die Lösung eingedampft und mit Aether ausgezogen. Aus der eingedampften, aetherischen Lösung wurde ein gelber Körper erhalten, der in schönen weissen Nadeln sublimierte. Die Resorcinreaktion mit Ammoniak zeigte die charakteristische Fluorescenz des Fluoresceins. Auch der Schmelzpunkt, der bei 120° also etwas zu hoch gefunden wurde, stimmte annähernd auf Phtalsäure.

b) Oxydation des nach Witt dargestellten Azins.

0,5 gr wurden mit 60 ccm Eisessig vermischt und zu einem dünnen Brei aufgekocht. In der Siedehitze wurden allmählich 6 gr feste Chromsäure in kleinen Portionen zugegeben. Die Lösung wird dunkelgrün und in dem Momente, wo alles gelöst erscheint, hört man mit der Zugabe der Chromsäure

auf. Alsbald scheiden sich rote, filzige Nadeln aus der Lözung aus, die wie sonst behandelt wurden. Man erhält rote Nädelchen, die unter dem Mikroskope als prismatische Stäbchen erscheinen und sich von den früher erhaltenen nur durch die Farbe unterscheiden. Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine gelbbraune Lösung ohne Dichroismus, die beim Verdünnen wie das Azin selbst einen gelben, flockigen Körper ausscheidet, doch momentan und ohne vorhergegangene Trübung. Nachdem der Körper 2 Stunden im Toluolbad getrocknet worden war, wurde er mehrmals analysiert.

0,1355 gr Subst. gaben 0,3897 gr CO_2 u. 0,0443 gr H_2O.

C = 78,43 % N = 3,67 %

0,1734 gr Subst. gaben 0,4938 gr CO_2 u. 0,0526 gr H_2O.

C = 77,66 % N = 3,41 %

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2O_2$

C = 77,41 % N = 3,22 %

Der etwas zu hoch gefundene Gehalt an Kohlenstoff in der ersten Analyse ist vielleicht durch Anwesenheit von kleinen Mengen des Oxydationsproduktes des symmetrischen Naphtazins zu erklären, da dessen Anwesenheit erst später konstatiert wurde.

2. Oxydation mit reinem Eisessig und fester Chromsäure.

Auch hier gelangt man mit Hilfe des reinen Eisessigs viel besser zum Ziele. Man benötigt dann auch weniger Chromsäure zur Oxydation. Das asymm. Azin löst sich schwerer wie das symmetrische und geht erst während der Oxydation ganz in Lösung. Man verfährt am besten folgendermassen: 0,5 gr reines

Naphtazin werden mit 80 ccm Eisessig aufgekocht und allmählich 1,5 gr fester Chromsäure in kleinen Portionen zugegeben. Das Auftreten von gelbbraunem Chromat ist leicht zu verfolgen. Bald erscheint alles gelöst und nach Zugabe von 1,5 gr Chromsäure erfolgt noch in der Hitze eine Ausscheidung von rötlich gelben, in einander verwachsener Nadeln. Dieselben werden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus Pyridin, auch aus Eisessig-Pyridin, umkrystallisiert. Je nachdem die Krystallisation langsam oder rasch erfolgt, erhält man derbe, dunkelrote, schön ausgebildete, granatartige Krystalle, oder fast rein gelbe unscheinbare Nädelchen. Der Farbenunterschied ist hier also noch grösser als beim Oxydationsprodukt des symmetrischen Naphtazins. Mit konz. Schwefelsäure geben beide Nuancen die gleiche gelbbräunliche Färbung ohne Dichroismus. Die Krystalle wurden wieder mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad getrocknet und analysiert. F. P. über 300°.

0,15 gr Subst. gaben 0,4218 gr CO_2 u. 0,0506 gr H_2O.

C = 76,69 % H = 3,78 %

Die Pyridinlösung war noch stark gefärbt und schied nach 2tägigem Stehen einen analogen gelben, krystallisierten Körper aus. Er wurde getrocknet und zeigte plötzlich den Schmelzpunkt 215°. Beim vorsichtigen Sublimieren kamen gelbe Dämpfe, die deutlichen Pyridingeruch verrieten. Man hatte es hier augenscheinlich mit Krystallpyridin zu tun, denn der Oxydationskörper hatte sich nicht weiter verändert, wie die Schwefelsäurereaktion rasch erkennen liess. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig war der Schmelzpunkt wieder über 300° gestiegen.

Zusammenstellung der Schwefelsäurereaktionen der beiden αβ Azine u. ihrer Oxydationsprodukte.

	Auffall. Licht.	Durchschein. Licht.
α, β symm.	tiefblau	tiefrot
α, β symm. oxyd.	grüner Ablauf	bordeauxrot
αβ asymm.	blauviolet	ohne
αβ asymm.-oxyd.	gelbbraun	Dichroismus.

Einige Schmelzpunkte in Paraffin.

1. Oxydationskörper aus αβ Naphtazin symm.

Bei 266° fängt derselbe an, dunkel zu werden,
» 272° sintert er zusammen,
» 274° ist er völlig zusammen gesintert.
» 280° vollständig geschmolzen.

2. Oxydationskörper aus αβ Naphtazin asymm. aus Nitronaphtalin und nach Witt.

Beide sind bei 300° etwas dunkler geworden, sonst unverändert geblieben.

3. asymm. Naphtazin nach Witt.

Bei 272° fängt es an zu schmelzen,
» 275° ist es vollständig geschmolzen.

Anhang.

Reduktion, Nitrierung und Methylierung des symm. $\alpha\beta$ Naphtazins.

1. Reduktion.

Da das Hydronaphtazin als solches schwer zu fassen ist, versuchte man das Acetylsalz desselben darzustellen.

Das Naphtazin wird mit der Hälfte Eisessig und Essigsäureanhydrid solange mit Zinkstaub in der Wärme behandelt, bis keine Entfärbung mehr zu erkennen ist, dann noch eine halbe Stunde gekocht, schliesslich in heisses Wasser gegossen und nach vollständigem Erkalten filtriert. Es schied sich ein amorpher, gelber Körper aus, der aus Eisessig in wunderschönen gelben Krystallen erhalten wurde. Schmelzpunkt 228°. Die Analyse zeigte, dass man es mit einem Monoacetyldihydronaphtazin zu tun hatte.

0,246 gr Subst. gaben 18,7 ccm N bei 16,5° u. 740 mm.

0,2098 gr Subst. gaben 0,623 gr CO_2 u. 0,0954 gr H_2O

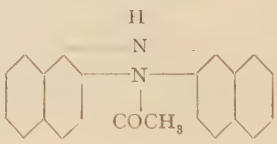
Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O$

N = 8,64 % C = 81,48 % H = 4,93 %

Gefunden

N = 8,58 % C = 80,99 % H = 5,09 %

Der Körper hat die Formel:



2. Nitrierung.

Am besten gelingt dieselbe in der Kälte nach folgendem Verfahren:

3 gr Azin werden in der Kälte langsam in 12 gr reine rauchende Salpetersäure (sp. G. 1,44) eingetragen, worin sie sich mit roter Farbe lösen. Die Lösung wird auf Eis gegossen und man bekommt einen gelben, manchmal etwas ins Rote spielenden Körper, der abfiltriert und getrocknet wird. Er ist in Benzol und Eisessig ziemlich löslich, kann am besten aus Pyridin oder Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Man erhält gelbgrünliche, warzenförmige Nädelchen, resp. kleine Sternchen. Man wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet. Die Substanz ist stark elektrisch und verliert die Eigenschaft beim Erhitzen auf 130°. F. P. 262°. Die Analyse weist auf ein Dinitronaphtazin hin.

0,1312 gr Subst. gaben 17,7 ccm N bei 21° und 739,5 mm.

0,0943 gr Subst. gaben 0,2232 CO_2 u. 0,0255 gr H_2O.

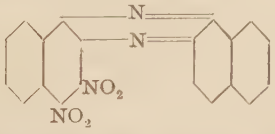
Berechnet für $C_{20}H_{10}N_4O_4$

N = 15,13 % C = 64,8 % H = 2,7 %

Gefunden

N = 15,01 % C = 64,5 % H = 3 %

Der Körper hat die Formel:



Reduktion des Nitrokörpers.

0,5 gr des reinen Nitrokörpers wurden mit 40 ccm konz. Salzsäure übergossen und met. Zinn zugegeben.

Es trat sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein und man erhielt nach längerem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade eine tiefdunkelrote Lösung. Diese wurde filtriert und das Filtrat mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Es fiel ein orangefarbiger Körper aus, der mit absolutem Aether aufgenommen wurde. Nach Abdampfen des Aethers restierte ein schmieriger, roter Körper, der nicht rein erhalten werden honnte. Eine zweite Probe des Reduktionsgemisches wurde stark verdünnt und längere Zeit Schwefelwasserstoff zur Ausfällung des Zinns eingeleitet, dies so oft wiederholt, bis alles Zinn entfernt war. Die Lösung wurde eingedampft und versucht, das salzsaure Salz der entstandenen Base zu isolieren. Aus ganz konz. Lösung konnte es unter Kühlung auch in ganz kleinen Mengen erhalten werden, die Krystalle erwiesen sich als äusserst feine, gelbe Sternchen. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, man erhielt eine gelbgefärbte Base. Diese konnte eben noch aus Benzol umkrystallisiert werden. Indes war die Ausbeute so gering, dass die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt werden konnte.

3. Methylierung.

3 gr Naphtazin wurden mit 2 gr Jodmethyl (etwas mehr als 1 Mol.) in 10 ccm Holzgeist etwa 3 Stunden im Einschlussrohr auf 130° erhitzt. Man erhielt eine Mischung von rotem, amorphen und dunklerem, krystallinischen Produkt. Letzteres konnte durch mehrfaches Auskochen mit 50% Alkohol ganz in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten schieden sich schöne, braunrote Nädelchen aus der stark grün fluorescierenden Lösung ab. Sie zeigten den Schmelzpunkt 235°.

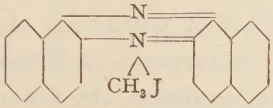
Eine Jodbestimmung liess auf ein Monojodmethylat schliessen.

0,217 gr Subst. gaben 0,1144 gr AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_2J$ J = 30,06 %

Gefunden J = 28,49 %

Der Körper hat die Formel



Der amorphe Teil wurde in gewöhnlichem Alkohol gelöst und schied einen roten Körper aus, der ein ungenügendes Analysenresultat gab. Ein zweiter Methylierungsversuch wurde mit der 3fachen Menge des Krystallisationsmittels angestellt und 5 Stunden auf 150° erhitzt. Man erhielt ein Mischprodukt aus hellerer und dunkler Substanz. Verschiedene Auszüge mit Aceton schieden nach dem teilweisen Abdestillieren desselben einen hellen Körper aus. Die Analyse gab völlig unbrauchbare Zahlen. Der in Aceton ungelöste Teil ging mit 50 % Alkohol in Lösung und schied eine dunkelbraune Masse ab. Die Analyse näherte sich dem Werte für ein Dijodmethylat.

0,2184 gr Subst. lieferten 0,1756 gr AgJ

= 43,44 % J

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2J_2$

45,03 % J.

Möglicherweise enthielt der Körper Perjodid.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, an dieser Stelle für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Der Verfasser dieser Arbeit, Heinrich Straus, wurde am 28. Februar 1881 zu Nürnberg als Sohn des Kaufmanns Simon Straus und dessen Frau Leonore geb. Friedmann geboren. Ich bin mosaischer Konfession. Mit dem Reifezeugnis des neuen humanistischen Gymnasiums zu Nürnberg versehen, bezog ich 1899/1900 die Universität München, wo ich nach einsemestrigem Aufenthalt im Sommer 1900 in Kiel im 6. Semester Sommer 1902 mein Verbandsexamen ablegte. Nachdem ich Winter 1902/03 in Berlin im Laboratorium des Herrn Geheimrat E. Fischer gearbeitet hatte, bezog ich Sommer 1903 die Universität Erlangen, wo ich bis Weihnachten 1904/05 tätig war. Während dieser Zeit widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Die mündliche Prüfung bestand ich am 10. Februar 1905.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

v. Baeyer, Hofmann, Grätz, Groth, Claisen, Biltz, Lénard, E. Fischer, van't Hoff, Harries, Warburg, Blasius, O. Fischer, Busch, Wiedemann, Henrich, Lenk, Jordis.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich hiemit meinen aufrichtigsten Dank aus.